

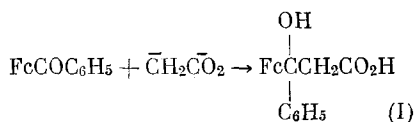
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Б. А. СУРКОВ, В. А. САЗОНОВА,
Т. А. ЗАЙМОВСКАЯ

КАРБОКСИМЕТИЛФЕРРОЦЕНИЛКАРБОНИЕВЫЕ ИОНЫ

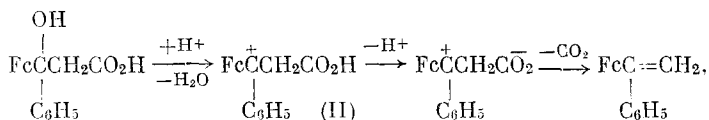
Расширение круга исследуемых α -ферроценилкарбониевых ионов представляет несомненный интерес при обсуждении причин их аномально высокой стабильности. Настоящая работа посвящена изучению карбоксиметилферроценилкарбониевых ионов, а также проблеме синтеза исходных β -оксикислот ферроценового ряда.

Как известно (1), реакция Реформатского в ферроценовом ряду обычно приводит к α, β -непредельным кислотам вследствие легкой дегидратации промежуточных β -оксиэфиров. Поэтому мы применили недавно разработанный метод прямого синтеза β -оксикислот (2), сущность которого заключается в конденсации карбонильных соединений с дианионом $\bar{C}H_2\bar{C}O_2$, получающимся при металлизировании ледяной уксусной кислоты анион-радикальным комплексом — нафталин-литием.

При конденсации бензоилферроцена с дианионом $\bar{C}H_2\bar{C}O_2$ с хорошим выходом получена аналитически чистая β -окси- β -ферроценилгидрокоричная кислота (I)



Термическое разложение β -окси- β -ферроценилгидрокоричной кислоты регистрировалось дериватографом ОД-102. Термогравиметрический анализ показал, что при нагревании до 112° молекула оксикислоты I теряет по одной молекуле воды и углекислого газа. Известно (3), что дегидратационное декарбоксилирование, характерное для α -разветвленных β -оксикислот, происходит при более высоких температурах. Легкая фрагментация β -окси- β -ферроценилгидрокоричной кислоты, наблюдаемая нами, обусловлена, по-видимому, повышенной способностью ферроценильной группы стабилизировать соседний карбониевый центр. Столь же легко протекает дегидратационное декарбоксилирование β -окси- β -ферроценилгидрокоричной кислоты в ацетоне с незначительной добавкой 10% серной кислоты — почти количественно за 2—3 часа при комнатной температуре,

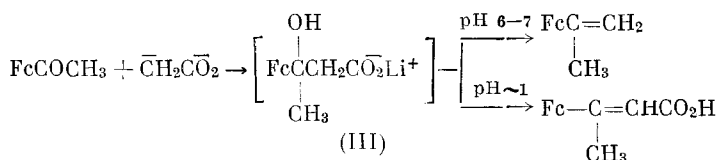


тогда как арильные аналоги декарбоксилируются при 98° в течение 5 час. лишь на 50% (4).

Спектр п.м.р., полученный сразу после растворения β -окси- β -ферроценилгидрокоричной кислоты в трифторуксусной кислоте, свидетельствует об образовании карбоксиметилфенилферроценилкарбониевого иона (II). В спектре наблюдаются три сигнала протонов ферроценильной группы с $\delta=4,97, 5,25$ и $6,47$ м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 6 : 1 : 2 соответственно. Синглет с $\delta=4,97$ м.д. отвечает 5 протонам незамещенного щд-кольца, причем на него налагается сигнал от одного из про-

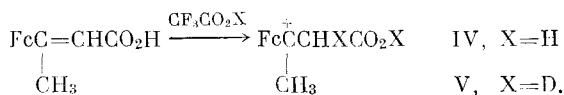
тонов (H_2 или H_5) замещенного цид-кольца, а другой имеет $\delta=5,25$ м.д. Более удаленные от карбоксиевого центра протоны H_3 и H_4 замещенного цид-кольца дезэкранированы сильнее ($\delta=6,47$ м.д.), что характерно для α -ферроценилкарбониевых ионов. Мультиплет в области 7,4—8,0 м.д. относится к протонам бензольного кольца. Метиленовые протоны II диастереотопны и проявляются в виде системы АВ с $\delta_A=3,83$ и $\delta_B=4,43$ м.д., $J_{AB}=16$ гц, что является следствием оптической активности несимметрично замещенных при C^+ α -ферроценилкарбониевых ионов, показанной недавно на примере метилферроценилкарбониевого иона (5). При комнатной температуре в трифторуксусной кислоте карбоксиметилфенилферроценилкарбониевый ион постепенно декарбоксилируется (приблизительно на $1/3$ за сутки), превращаясь в метилфенилферроценилкарбониевый ион, обнаруживаемый в спектре п.м.р. по двум синглетам — метильной группы ($\delta=2,38$ м.д.) и незамещенного цид-кольца ($\delta=4,82$ м.д.).

При попытке получить β -окси- β -ферроценилмасляную кислоту конденсацией ацетилферроцена с дианионом $C_6H_2CO_2$ в зависимости от условий подкисления щелочного раствора соли III образуются либо изопропенилферроцен, либо β -ферроценилкотоновая кислота:



Спектр п.м.р. β -ферроценилкотоновой кислоты в трифторуксусной кислоте позволяет сделать вывод о существовании метилкарбоксиметилферроценилкарбониевого иона (IV). Синглет с $\delta=2,30$ м.д. соответствует метильной группе, диастереотопные протоны метиленовой группы дают квинтет ($\delta_A=3,51$ и $\delta_B=3,85$ м.д., $J_{AB}=16$ гц), протоны ферроценильной группы проявляются системой трех сигналов с $\delta=4,97$ м.д. (синглет от незамещенного цид-кольца), с $\delta=4,90$ м.д. (H_2 и H_5) и с $\delta=6,36$ м.д. (H_3 и H_4). Постепенное декарбоксилирование (40% за сутки) метилкарбоксиметилферроценилкарбониевого иона в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре приводит к образованию диметилферроценилкарбониевого иона.

Для выяснения стереохимии присоединения протона по двойной связи снят спектр п.м.р. β -ферроценилкотоновой кислоты в *d*-трифторуксусной кислоте. В отличие от спектра п.м.р. в CF_3CO_2H , в котором протонам метиленовой группы соответствует квинтет, спектр в CF_3CO_2D содержит в этой области уширенный сигнал с $\delta=3,8$ м.д. от CHD -группы одного из двух возможных диастереомерных ионов (V)



Это свидетельствует о стереоселективности присоединения протона по двойной связи β -ферроценилкотоновой кислоты. Постепенное ослабление сигнала с $\delta=3,8$ м.д., а затем и полное его исчезновение можно объяснить изотопным обменом, который облегчается сильным электрооакцепторным влиянием карбоксильной группы. Известно, что протоны метильной группы метилферроценилкарбониевого иона не способны к изотопному обмену в CF_3CO_2D (5). Кроме того, нами наблюдался изотопный обмен диастереотопных протонов метиленовой группы карбоксиметилфенилферроценилкарбониевого иона II в CF_3CO_2D . Скорости обмена обоих протонов в пределах точности эксперимента оказались равны. Химические сдвиги CHD -группы двух диастереомерных ионов сдвинуты на 0,015 м.д. в более

сильное поле по сравнению со сдвигами метиленовых протонов карбоксиметилфенилферроценилкарбониевого иона.

Спектры п.м.р. получены на спектрометре Varian T-60 с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта. Дейтеросбмен карбоксиметилфенилферроценилкарбониевого иона в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ изучен на спектрометре Varian XL-100.

Конденсация дианиона $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$: а) с бензоилферроценом. Из 5,13 г нафталина, 0,3 г лития и 1,2 мл лед. уксусной кислоты в 30 мл абс. ТГФ по методике (1) получен раствор дианиона $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$, к нему прибавлен раствор 1,95 г бензоилферроцена в абс. бензоле. После нагревания до 40—50° в течение часа реакционная смесь разложена минимальным количеством воды, щелочной слой отделен, промыт эфиром и осторожно подкислен 5% HCl . Выпавший светло-желтый осадок отфильтрован, промыт водой и высушен над CaCl_2 . Получено 1,55 г (66% от теории) β -оксип- β -ферроценилгидрокоричной кислоты, т.пл. 110—112° (с разложением). И.-к. спектр (вазелиновое масло) ν , cm^{-1} : 3315, 1700, 1280, 1237, 1108, 1060, 1008, 828, 812, 765, 722, 700.

Найдено :%	C 65,10;	H 5,19;	Fe 16,34
$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{FeO}_3$. Вычислено :%	C 65,17;	H 5,18;	Fe 15,95

б) с ацетилферроценом. Аналогично проведена конденсация дианиона $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$ с 2,2 г ацетилферроцена. При постепенном подкислении щелочного раствора соли III 5% HCl получено 0,52 г (24% от теории) изопропенилферроцена, т.пл. 59—61°, идентифицированного по и.-к. и п.м.р. спектрам. При медленном приливании щелочного раствора соли III к 5% HCl выделено 0,50 г (20% от теории) β -ферроценилкротоновой кислоты (оранжево-красные кристаллы, т.пл. 160—161°), идентифицированной по и.-к. спектру и спектру п.м.р. (CDCl_3) δ , м.д.: 2,52 (3H, с), 4,12 (5H, с), 4,43 (2H, м), 4,58 (2H, м), 6,10 (1H, шир. сигнал).

Найдено %:	C 62,23;	H 5,18;	Fe 20,14
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$. Вычислено %:	C 62,25;	H 5,22;	Fe 20,67

Дегидратационное декарбоксилирование 0,5 г β -оксип- β -ферроценилгидрокоричной кислоты в 40 мл ацетона с одной каплей 10% H_2SO_4 при комнатной температуре протекает почти количественно в течение 2—3 час. Смесь разбавлена эфиром и водой, эфирный слой отделен, промыт водой, высушен CaCl_2 , эфир удален, остаток хроматографирован на Al_2O_3 (III степени). Получено 0,4 г (98% от теории) α -ферроценилстирола (6) (темно-красное масло), идентифицированного по и.-к. и п.м.р. спектрам.

Авторы выражают благодарность И. Ф. Лещевой за помощь при обсуждении спектров п.м.р.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. W. Huffman, R. L. Asbury, J. Org. Chem., v. 30, 3941 (1965); P. da Re, E. Sianesi, Experientia, v. 21, 648 (1965); A. Dormond, Bull. Soc. chim. France, 1970, 3962. ² S. Watanabe, K. Suga et al., Chem. and Ind., 1969, 1811; B. Angelo, Bull. Soc. chim. France, 1970, 1848. ³ F. Merger, In: Houben — Weyl, Methoden der organischen Chemie, B. 5/1b, 1972, S. 316. ⁴ D. S. Noyce, S. K. Brauman, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 5218 (1968). ⁵ T. D. Turbitt, W. E. Watts, J. Chem. Soc. D, 1973, 182. ⁶ W. M. Horspool, R. G. Sutherland, B. J. Thomson, J. Chem. Soc. C, 1971, 1550.